

烯丙基醚改性光固化聚氨酯丙烯酸酯

袁慧雅* 黄亮 曾兆华 杨建文 陈用烈

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 合成了共混、悬挂和封端的 3 种烯丙基醚改性聚氨酯丙烯酸酯(PUAE), 通过 DSC、FTIR 比较了它们在 UV 固化过程中抗氧抑制作用。发现在空气条件下, 光固化速率大小依次为悬挂型 PUAE> 封端型 PUAE> 共混型 PUAE。在 N₂ 气氛下光固化转化率随着烯丙基醚含量的增大而减少, 而在空气中的结果则相反, 表明烯丙基醚在自由基光固化过程中具有抗氧抑制的作用。FTIR 结果显示烯丙基醚双键在空气中的转化率比在 N₂ 气中明显提高, 而丙烯酰氧基双键从 N₂ 气中的 75% 减少到空气中的 60% 左右。TGA 结果表明, 共混型的 PUAE 在 118~74℃ 出现 1 个失重峰, 悬挂型和封端型改性的 PUAE 的热稳定性略有提高。

关键词 烯丙基醚; 聚氨酯丙烯酸酯; 氧阻聚

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)08-0744-05

紫外光(UV)固化与传统的的热固化相比, 具有节能、省时、污染小、产品质量高、能加工异形材料、热敏材料等优点。但是, UV 固化过程中自由基聚合会受到空气中氧的抑制, 导致涂层表面发粘、固化不完全, 影响涂层的表面性能。在聚氨酯丙烯酸酯上引入气干性基团可降低和消除氧阻聚作用, 实现空气中的 UV 固化^[1,4]。本文通过将烯丙基醚引入到聚氨酯丙烯酸酯的主链、端基和简单共混的方法, 探讨了 3 种体系在 UV 固化中的抗氧阻聚效应以及固化膜的热力学性能。

1 实验部分

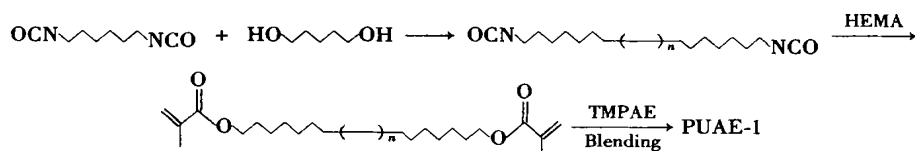
1.1 试 剂

甲基丙烯酸-β-羟乙酯(HEMA)(中山化工厂), 除阻聚剂后经减压蒸馏纯化; 甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)(华北地区特种化学试剂开发中心); 聚乙二醇(PEG, 分子量为 400)(广州市化学试剂批发中心进口分装); 2-羟基-2-甲基-1-苯丙酮(Darocur1173)(Ciba-Geigy 公司); 二月桂酸二丁基锡(DBTL)、三羟甲基丙烷二烯丙基醚(TMPDE)和三羟甲基丙烷单烯丙基醚(TMPAE)均为 Akros Chemicals 产品, 未经进一步处理。

1.2 烯丙基醚改性聚氨酯丙烯酸酯的合成

在装有搅拌器、温度计和恒压滴液漏斗的三颈烧瓶中加入 TDI, 在 N₂ 气保护下中速搅拌, 缓慢滴加 PEG400 和占总质量的 0.3% 的 DBTL 的混合液, 在 60℃ 下反应 4h, 然后滴加 HEMA, 至体系中的 NCO 含量基本为零。将聚氨酯丙烯酸酯(PUA)预聚物低温保存, 加入 TMPAE 为共混型的 PUAE-1。在上面反应中用 TMPAE 代替计算量的 PEG400 反应, 生成烯丙基醚悬挂型 PUA(PUAE-2)。在 PUA 反应中用 TMPDE 代替计算量的 HEMA, 反应生成烯丙基醚封端型 PUA(PUAE-3)。

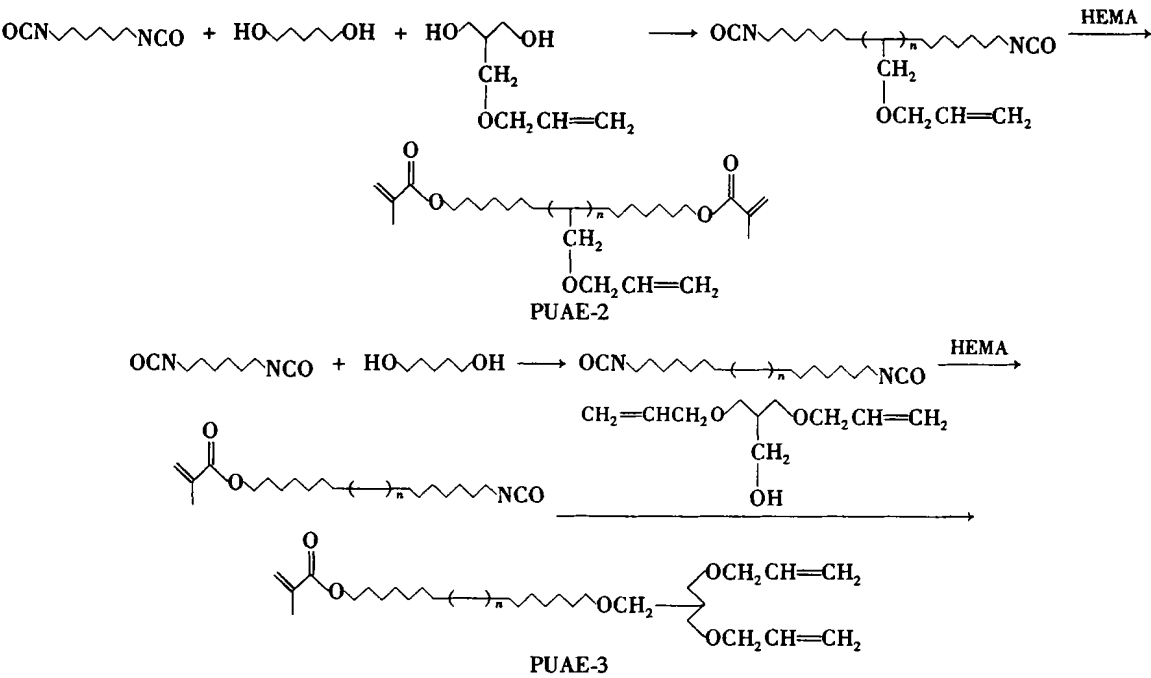
PUAE-1、PUAE-2 和 PUAE-3 的单体投料比 $n(\text{PEG}) : n(\text{TDI}) : n(\text{HEMA})$ 分别为 1:1.57:1.15、142 和 11:87:1.13 时, 其合成路线如下:



2002-12-18 收稿, 2003-05-13 修回

广东省科技攻关项目(粤财企[2001]367号)项目资助

通讯联系人: 袁慧雅, 女, 1977年生, 博士研究生; E-mail: yuanhy78@163.net; 研究方向: UV 固化涂料



1.3 固化动力学的测定

用上海天平仪器厂改装的 CDR-1 型差动光照分析仪 (DPC) 测定^[2]。取少量样品加入 ω (Darocur1173 光引发剂)=2%、 ω (异辛酸钴)=0.2% 和 ω (丙烯酸酯活性稀释剂)=30% 的混合物中, 搅拌均匀, 最后称取大约 6 mg 的该样品于坩锅中。用 UV-A 紫外辐射计 (北京师范大学光电仪器厂生产) 测定光强, 其探头的光谱灵敏区波长范围为 360~420 nm, 光强为 8.89 W/m²。

用美国 Nicolet 210 傅立叶红外光谱仪进行监测, UV 灯的光强为 46.7 W/m²。

1.4 固化膜的制备及表征

将 PUAE-1、PUAE-2、PUAE-3 和 PUA 树脂分别加入到 ω (Darocur1173 光引发剂)=2%、 ω (异辛酸钴)=0.2% 和 ω (丙烯酸酯活性稀释剂)=30% 的混合物中, 搅拌均匀, 分别涂布于标准铁片上, 在履带式光固化机上辐照固化, 辐照平台中心光强为 198 W/m²。

用岛津 TGA-50 型热重分析仪在 N₂ 气 (流速 45 mL/min) 气氛下测定固化膜的热性能, 升温速率为 20 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 烯丙基醚改性聚氨酯丙烯酸酯的光固化动力学研究

2.1.1 不同结构的烯丙基醚改性聚氨酯丙烯酸酯的固化动力学 PUAE 的固化反应是典型的自由基聚合反应, 在 UV 引发作用下, 自由基的浓度迅速上升, 达到一定浓度时, 自由基的消耗速率和生成速率达到平衡, 此时反应速率最大。随着交联度的增大, 分子的流动性减小, 产生凝胶, 反应为扩散控制。分子结构、流动性对固化反应的影响如图 1 所示。在空气中, 悬挂型的 PUAE (PUAE-2) 光固化反应最快, 共混型的 PUAE (PUAE-1) 最慢。由于共混加入的烯丙氧基小分子比大分子的丙烯酰氧基流动性好而容易在光引发的作用下生成稳定的烯丙基自由基, 从而减慢固化反应的速度。悬挂型 PUAE 中光活性较高的丙烯酰氧基位于分子链末端, 活性好且不易被分子链包裹, 因而活性较大, 反应速度快。而封端型 PUAE 中部分丙烯酰氧基为光活性较低的烯丙基所代替, 使整体反应性下降, 同时其分子内的 2 个烯丙基相隔太近, 使得产生的 α -H 很快就发生分子内链转移, 消耗了可以引发丙烯酸酯反应的过氧化自由基, 从而使其反应速度不如悬挂型的 PUAE。

2.1.2 不同烯丙基醚含量对体系光固化动力学的影响 从图 2 可以看到, 不同类型的改性聚氨酯丙烯

酸酯预聚物的转化率曲线均呈 S 形; 即初期慢, 中期加速, 后期又变慢。由于在光固化过程中, 半衰期较长的光引发剂 (Darocur1173) 残留率大, 浓度变动较小, 而且接近匀速分解, 正常聚合速率的降低主要由单体浓度的降低所引起, 但降低的程度远不及凝胶效应所引起的加速程度。因此, 最终仍有加速现象。体系在 N_2 气中转化率随着烯丙基醚含量的增加而减少, 这是由于烯丙基单体中连在双键 α 位置上的 H 很容易被自由基所吸收而发生链转移反应, 形成的烯丙基自由基受共轭稳定, 活性减小。因而引起自阻聚或缓聚作用, 使得转化率减小^[3]。

在空气光固化中, 醚键的自动氧化反应, 可抑制光固化反应中的氧阻聚现象。由于烯丙基的 α - π 超共轭效应, 使醚键自动氧化反应的活化能降低, 吸氧速度加快, 减少自由基向氧转移, 有利于提高体系的转化率^[4]。比较图 2 和图 3 可见, 当烯丙氧基双键含量达 0.94 mmol/g 时, 空气对体系转化率的影响较小, 而当其含量较低时, 体系在空气中的转化率比在 N_2 气中降低很多。

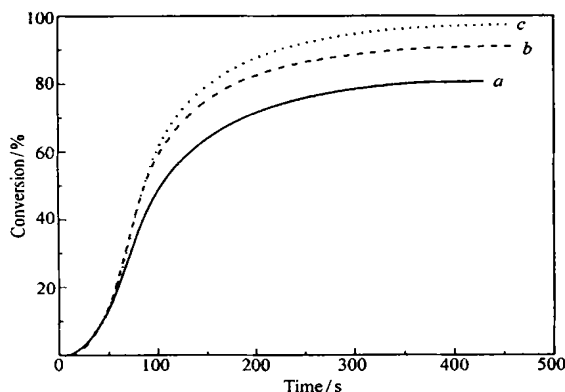


图 2 烯丙基醚含量对封端型 PUAE 在 N_2 气中光固化反应的影响

Fig. 2 Influence of allylic ether amount on terminated PUAE cured in N_2

allyloxy/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$): a. 0.94 b. 0.66 c. 0.40

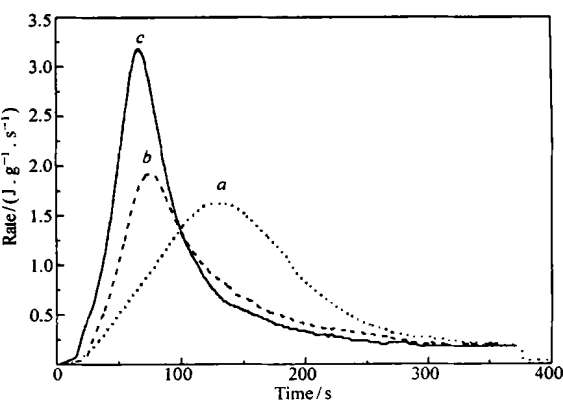


图 1 PUAE 在空气中光固化的 DPC 曲线

Fig. 1 DPC traces for UV curable PUAE cured in air

a. PUAE-1; b. PUAE-3 c. PUAE-2

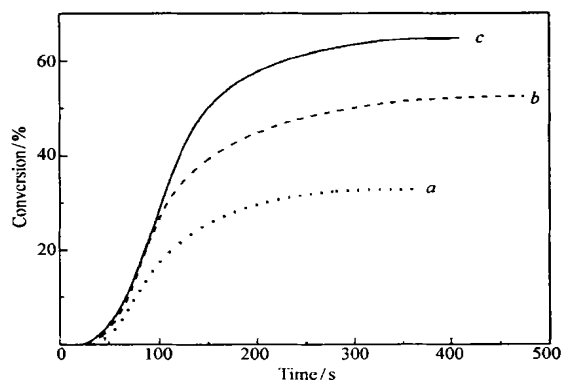


图 3 烯丙基醚含量对封端型 PUAE 在空气中光固化反应的影响

Fig. 3 Influence of allylic ether amount on terminated PUAE UV cured in air

allyloxy/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$): a. 0.40; b. 0.66 c. 0.94

2.2 FTIR 的分析

丙烯酸酯氧双键的 C—H 面外振动在 817.0 cm^{-1} 处, 而烯丙基醚双键的 C—H 面外振动在 927.0 cm^{-1} 处 (图 4)。可以以这 2 个振动峰面积的变化分别考察丙烯酸酯和烯丙基醚双键的反应程度; 1196.4 cm^{-1} 处为烯丙基醚 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$) 活泼亚甲基的骨架振动, 随着亚甲基上活泼氢的减少, 亚甲基的骨架振动减弱, 峰逐渐减少, 最后消失。烯丙基醚中自由基的生成情况可根据峰面积的减小来确定。为对照定量测定, 采用 1718 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰内标方法来消除厚度的差异^[3]。

烯丙基醚除了双键的自由基加成反应外还可以在氧气中形成活性较低的过氧化自由基, 通过外加钴盐的氧化还原作用形成活泼的自由基^[7] (如式 1 所示)。这对消除氧阻聚和引发丙烯酸酯反应起了重要的作用^[8]。

图 5 表明, 在 N_2 气中丙烯酸酯氧基和烯丙基醚的反应速率很快, 在 30 s 内的转化率迅速上升。由于烯丙基醚的自阻聚作用, 且活性比丙烯酸酯氧基低, 因而转化率较丙烯酸酯氧基的小。比较图 5 和图 6 可见,

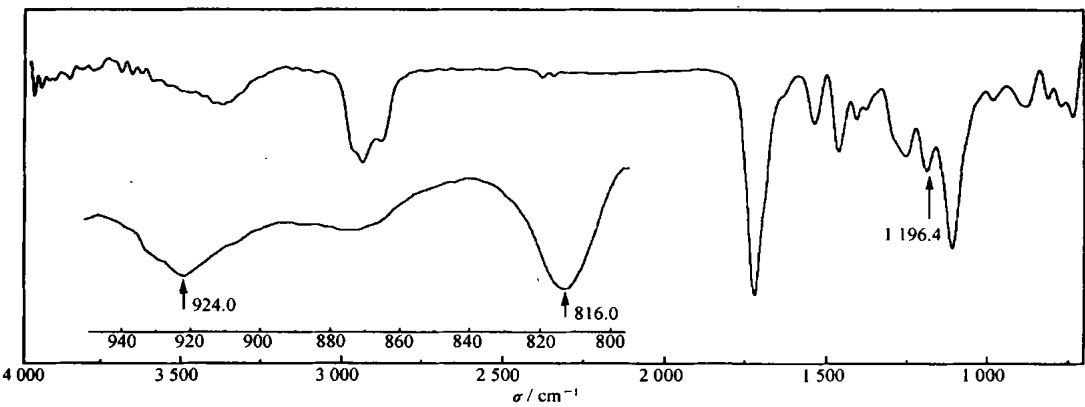
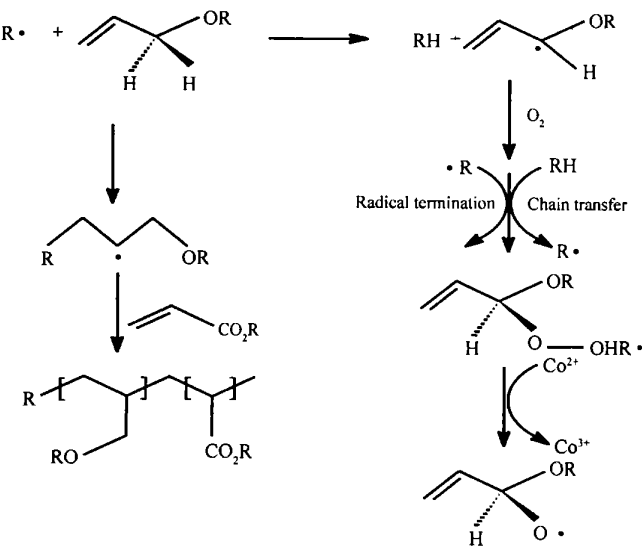


图 4 悬挂型 PUAE-2 树脂的红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectra of pendant PUAE-2



Scheme 1 烯丙基醚 2 种反应机理: 自由基反应和自动氧化反应

Scheme 1 Reaction scheme for polymerization of allyl ether group through radical and autoxidative mechanisms

在空气中丙烯酰氧基和烯丙基醚双键的反应速率比在 N₂ 气中的小, 达到最大转化率的所需的时间也长。由于在烯丙基醚中与醚键相连的活泼亚甲基与氧反应形成活泼的自由基所需的时间较长, 它并不象光引发剂在光照下能迅速光解产生自由基, 烯丙基醚在空气中产生活泼自由基的速率决定了整个体系的反应速率。而且由于空气中氧的阻聚, 使体系的诱导期增加, 烯丙基和丙烯酰氧基 2 种双键的固化速率减慢, 这与上述 DPC 结果一致。另外, 在空气烯丙基醚双键由于醚键自动氧化反应使得双键的活化能降低, 双键转化率比在 N₂ 气中明显提高, 丙烯酰氧基则由于氧的阻聚作用, 双键的转化率减少, 从 N₂ 气中的 75% 减少到空气中的 60% 左右。

2.3 固化膜的热学性质

图 7 是不同结构 PUA 和 PUAE 固化膜的 DTGA 曲线。由于聚氨酯是由软段单元(聚醚链段)和硬段

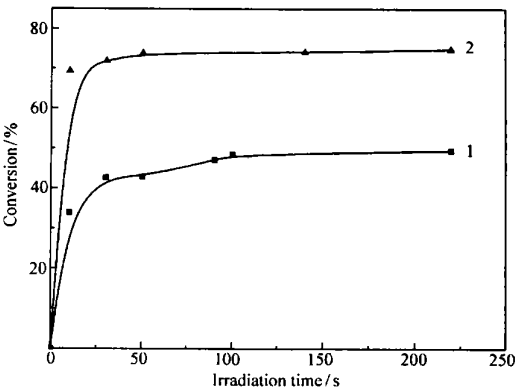


图 5 PUAE-2 在 N₂ 中的辐照时间-转化率图
Fig. 5 Conversion vs irradiation time of PUAE-2 in N₂
1. allyloxy; 2. acrylate

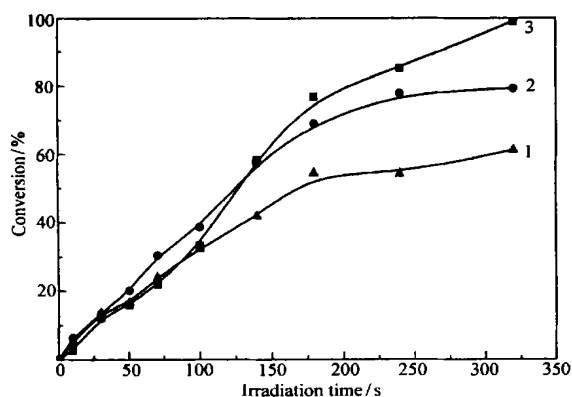


图 6 PUAE-2 在空气中的辐照时间-转化率图

Fig. 6 Conversion vs irradiation time of PUAE-2 in air

1. acrylate; 2. allyloxy; 3. allylic free radical

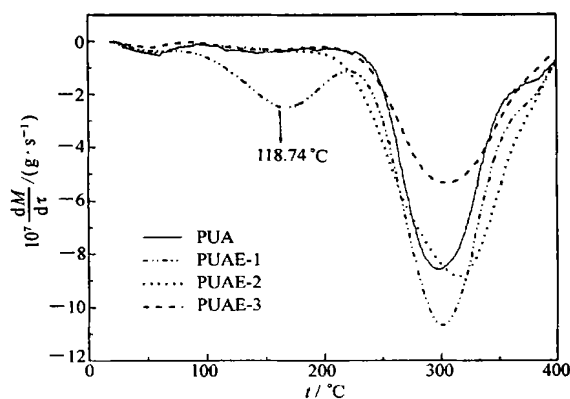


图 7 PUA 和 PUAE 的 DTGA 曲线

Fig. 7 DTGA curves of sample PUA and PUAE

单元(氨基甲酸酯)交替组成^[9]的多嵌段共聚物,二者的溶度参数相差较大,因而相容性较差,造成物理共混时(PUAE-1)出现相分离,使产物的热稳定性降低,在 118.74 °C 出现 1 个失重峰。悬挂型和封端型的 PUAE 是通过化学键连接,软硬段的相容性有较大改善,因此它们的最大质量损失温度略有提高。

参 考 文 献

- 1 Cantor S E, Levine L. US 5 703 138 P], 1995
- 2 CHEN Yong-Lie(陈用烈), ZHENG Mu(郑牧), LIANG Zhao-Xi(梁兆熙). *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 1994, 11(2): 27
- 3 PAN Zu-Ren(潘祖仁), YU Zai-Zhang(于在璋), Auths(著). *Radical Polymerization*(自由基聚合), Chap. 10(第 10 章)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1983
- 4 ZHANG Yu-Chuan(章于川), HUANG Fei-He(黄飞鹤), RUAN De-Li(阮德礼), et al. *J Univ Sci Tech China*(中国科学技术大学学报)[J], 2000, 30(2): 201
- 5 Tauber A, Scherzer T, Mehnert R. *J Coat Tech*[J], 2000, 72(911): 51
- 6 Wang Z M, Gao D B, Yang J W, et al. *J Appl Polym Sci*[J], 1997, 73: 2 869
- 7 Johansson M, Hult A. *J Appl Polym Sci*[J], 1991, 29: 1 639
- 8 Jensen E S, Gatheolm P, Nangueri S R, et al. *J Appl Polym Sci*[J], 1991, 42: 2 681

Allyl ether Modified UV Curable Polyurethane-acrylate Resins

YUAN Hui-Ya^{*}, HUANG Liang, ZENG Zhao-Hua, YANG Jian-Wen, CHEN Yong-Lie

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Three kinds of UV curable allyl ether modified polyurethane-acrylate(PUAE), i. e., blended, blocked and terminated PUAEs were studied. It was found that the curing rate in oxygen investigated by DPC decreased in the order of blocked > terminated > blended. With increased allyloxy content, the final conversion of terminated PUAE reduced in nitrogen, but reversed in oxygen. IR showed that the conversion of allyloxy was higher in oxygen than in nitrogen, but reversed for acrylate which decreased from 75% in nitrogen to 60% in air. Thermogravimetric analysis (TGA) indicated that the mass loss of blended PUAE occurred at 118.74 °C. The blocked and terminated PUAE were superior in thermal stability to the blended counterpart.

Keywords allyl ether; polyurethane-acrylate; oxygen-inhibition